

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. November 2002 (07.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/088219 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 73/00,
C08J 5/00, C08L 79/00, H01M 8/00, C08J 7/00, B05D
3/00

07060 (US). SANSONE, Michael, J. [US/US]; 73 Cornell
Avenue, Berkeley Heights, NJ 07927 (US). UENSAL, Oe-
mer [TR/DE]; Südring 387, 55128 Mainz (DE). KIEFER,
Joachim [DE/DE]; Goethestrasse 34a, 65510 Idstein (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/03900

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, CA, CN, JP, KR,
MX, US.

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. April 2002 (09.04.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(30) Angaben zur Priorität:
101 17 686.4 9. April 2001 (09.04.2001) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): CELANESE VENTURES GMBH [DE/DE]; 65926
Frankfurt (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): CALUNDANN, Gor-
don [US/US]; 1275 Rock Avenue, North Plainfield, NJ



WO 02/088219 A1

(54) Title: PROTON-CONDUCTING MEMBRANE AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: PROTONENLEITENDE MEMBRAN UND DEREN VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a novel proton-conducting membrane based on polyazoles which can be used in a multi-
farious manner on account of the excellent chemical and thermal properties thereof, especially as a polymer electrolyte membrane
(PEM) in the production of membrane electrode units for PEM fuel cells.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Poly-
lyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich
insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für sogenannte PEM-
Brennstoffzellen eignet.

Protonenleitende Membran und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (@Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in der Schmelze. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer in einer Festphasen-Polymerisation bei Temperaturen von bis zu 400°C endpolymerisiert und das gewünschte Polybenzimidazole erhalten.

Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in einem weiteren Schritt in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

Protonenleitende, d.h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Folien werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken dann als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen - zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet – bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die überlicherweise durch eine

aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbeladung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann. In der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 wird eine Polymermembran auf Basis von Polyazolen beschrieben, bei der die DMAc-Kontamination beseitigt wurde. Derartige Polymermembran zeigen zwar verbesserte mechanische Eigenschaften, hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit werden jedoch 0,1 S/cm (bei 140°C) nicht überschritten.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist Säure enthaltende Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits die anwendungstechnischen Vorteile der Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweisen und andererseits eine gesteigerte spezifische Leitfähigkeit, insbesondere bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C, aufweisen und zusätzliche ohne Brenngasbefeuchtung auskommen.

Wir haben nun gefunden, daß eine protonenleitende Membran auf Basis von Polyazolen erhalten werden kann, wenn die zugrundeliegenden Monomeren in

Polyphosphorsäure suspendiert bzw. gelöst, in eine dünne Form gerakelt und in der Polyphosphorsäure polymerisiert werden.

Bei dieser neuen Membran kann auf die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 10109829.4 beschriebene spezielle Nachbehandlung, eine zusätzliche Polymerlösungherstellung sowie die nachträgliche Dotierung der Folie verzichtet werden. Die dotierten Polymermembranen zeigen eine signifikant verbesserte Protonenleitfähigkeit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger oder auf einer Elektrode,
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran (bis diese selbsttragend ist).

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan sowie deren Salze, insbesondere deren Mono-, Di-, Tri- und Tetrahydrochloridderivate.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Carbonsäuren handelt es sich um Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren

Estern oder deren Anhydride oder deren Säurechloride. Der Begriff aromatische Carbonsäuren umfasst gleichermaßen auch heteroaromatische Carbonsäuren. Vorzugsweise handelt es sich bei den aromatischen Dicarbonsäuren um Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphenensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride. Bei den aromatischen Tri-, tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 1,3,5-Benzol-tricarbonsäure (Trimesic acid), 1,2,4-Benzol-tricarbonsäure (Trimellitic acid), (2-Carboxyphenyl)iminodiessigsäure, 3,5,3'-Biphenyltricarbonsäure, 3,5,4'-Biphenyltricarbonsäure, .

Bei den aromatischen Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride handelt es sich bevorzugt um 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäure, Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten heteroaromatischen Carbonsäuren handelt es sich um heteroaromatischen Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren bzw. deren Estern oder deren Anhydride. Als Heteroaromatische Carbonsäuren werden aromatische Systeme verstanden welche mindestens ein

Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich um Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure. Sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

Der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%.

Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen und heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren handelt es sich bevorzugt um Diaminbenzoesäure und deren Mono und Dihydrochloridderivate.

Bevorzugt werden in Schritt A) Mischungen von mindestens 2 verschiedenen aromatischen Carbonsäuren einzusetzen. Besonders bevorzugt werden Mischungen eingesetzt, die neben aromatischen Carbonsäuren auch heteroaromatische Carbonsäuren enthalten. Das Mischungsverhältnis von aromatischen Carbonsäuren zu heteroaromatischen Carbonsäuren beträgt zwischen 1:99 und 99:1, vorzugsweise 1:50 bis 50:1.

Bei diesen Mischungen handelt es sich insbesondere um Mischungen von N-heteroaromatischen Di-carbonsäuren und aromatischen Dicarbonsäuren. Nicht limitierende Beispiele dafür sind Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-

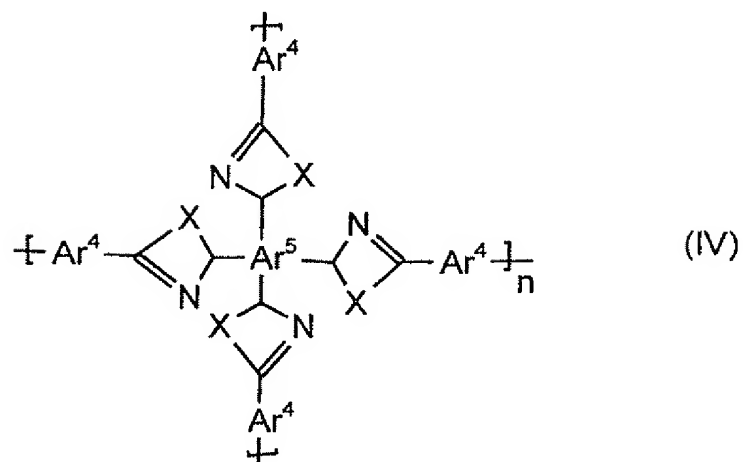
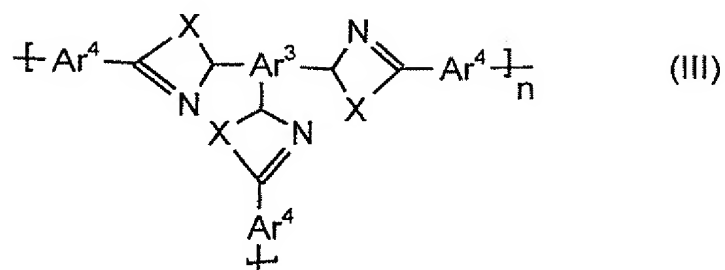
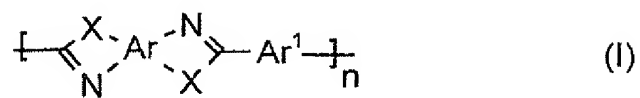
pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 -Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure.

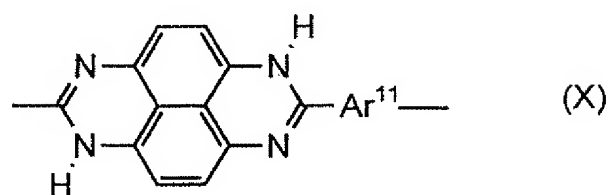
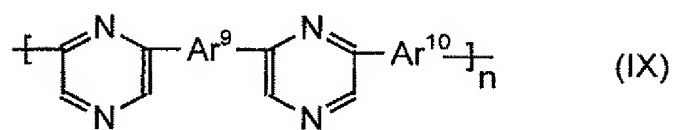
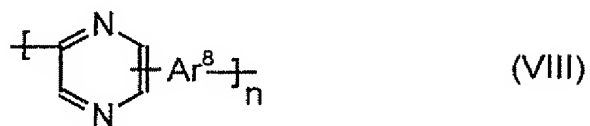
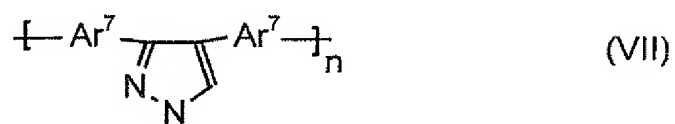
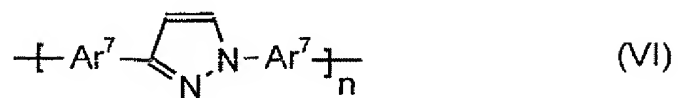
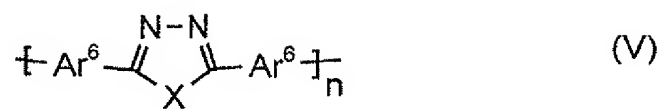
Bei der in Schritt A) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ ($n > 1$) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung der Monomeren kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden. Die in Schritt A) erzeugte Mischung weist ein Gewichtsverhältnis Polyphosphorsäure zu Summe aller Monomeren von 1:10000 bis 10000:1, vorzugsweise 1:1000 bis 1000:1, insbesondere 1:100 bis 100:1, auf.

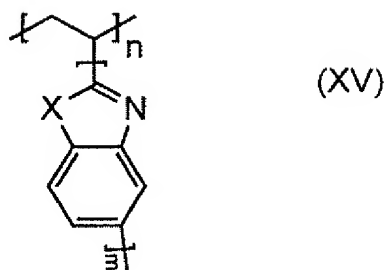
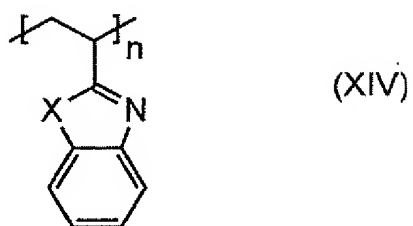
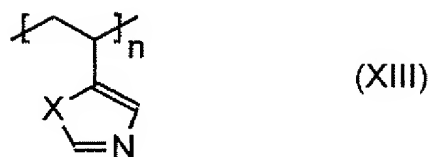
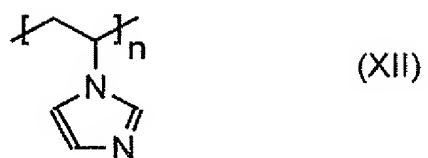
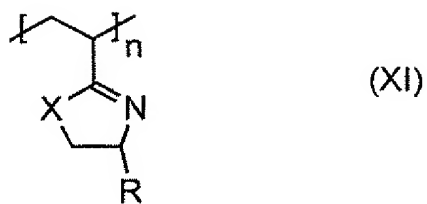
Die Schichtbildung gemäß Schritt B) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden.

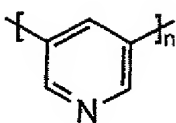
Die gemäß Schritt B) erzeugte Schicht hat eine Dicke zwischen 20 und 4000 μm , vorzugsweise zwischen 30 und 3500 μm , insbesondere zwischen 50 und 3000 μm .

Das in Schritt C) gebildete Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)

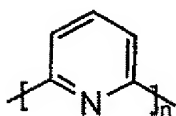




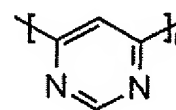




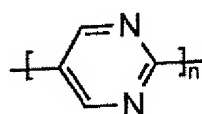
(XVI)



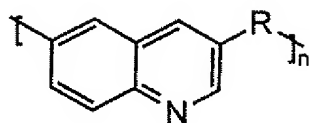
(XVII)



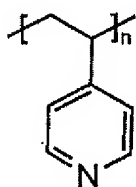
(XVIII)



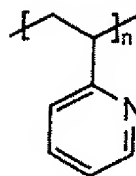
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

- Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist.

Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Tetrazin, Pyrol, Pyrazol, Anthracen, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzooxathiadiazol, Benzooxadiazol, Benzopyridin, Benzopyrazin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Pyridopyridin, Imidazopyrimidin, Pyrazinopyrimidin, Carbazol, Aciridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, Phenothiazin, Acridizin, Benzopteridin, Phenanthrolin und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Dabei ist das Substitutionsmuster von Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹ beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann Ar¹, Ar⁴, Ar⁶, Ar⁷, Ar⁸, Ar⁹, Ar¹⁰, Ar¹¹ ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen, Hydroxygruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

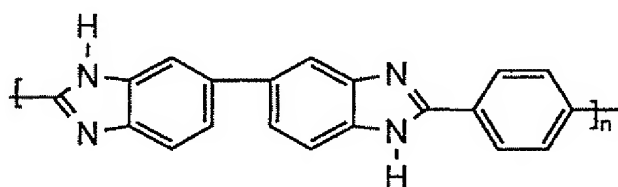
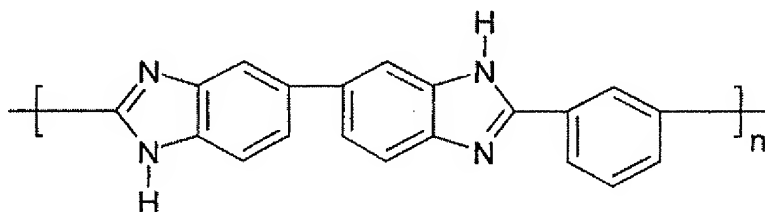
Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

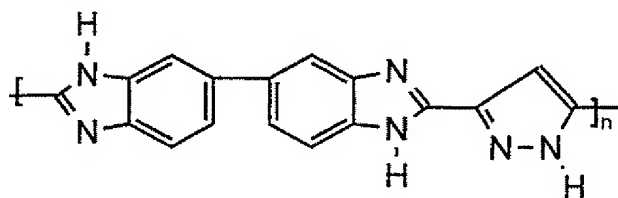
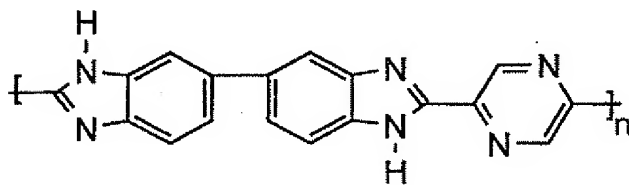
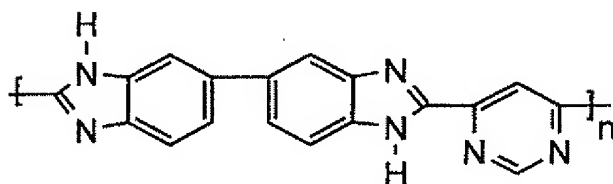
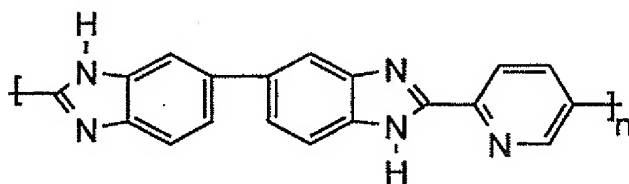
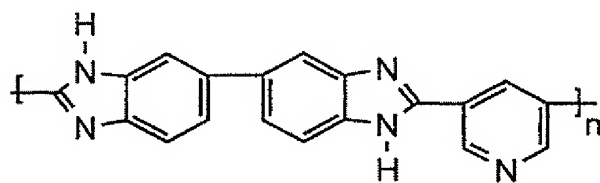
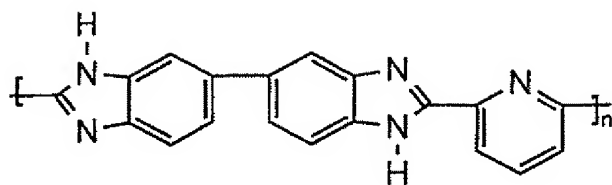
In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer oder ein Blend, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) bis (XXII) enthält, die sich voneinander unterscheiden. Die Polymere können als Blockcopolymere (Diblock, Triblock), statistische Copolymere, periodische Copolymere und/oder alternierende Polymere vorliegen.

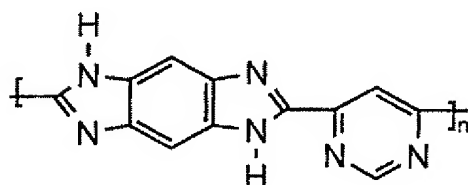
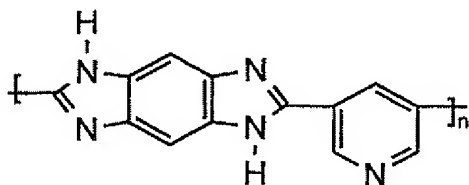
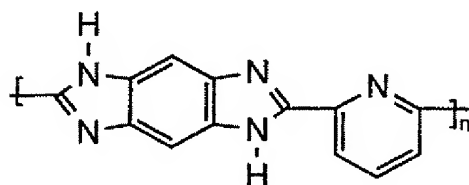
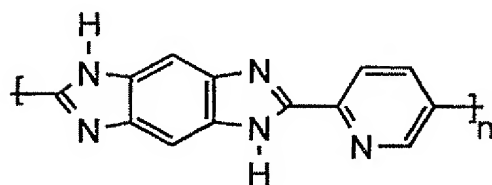
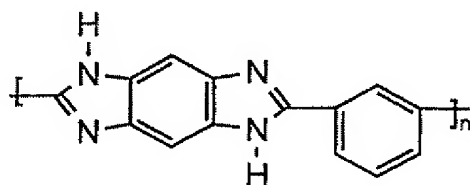
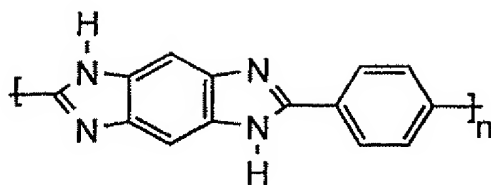
In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

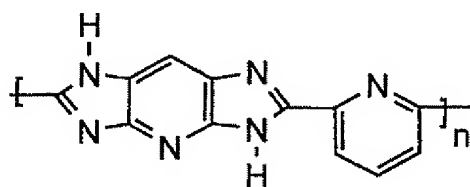
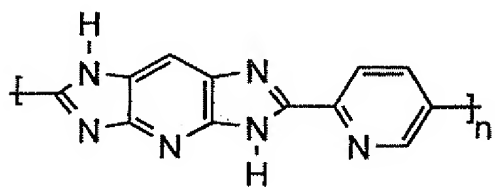
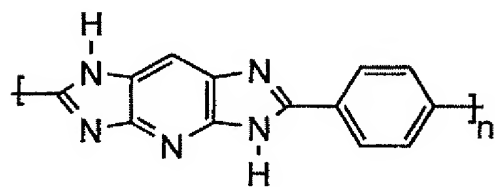
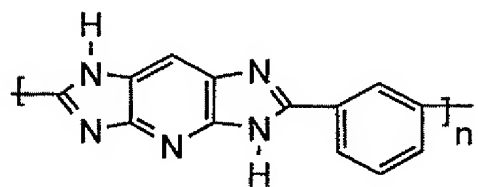
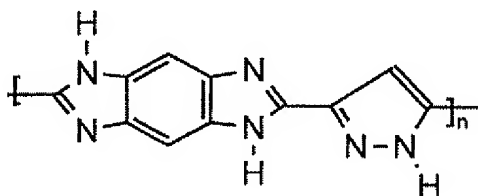
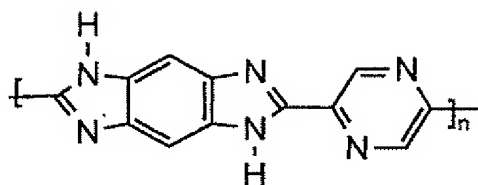
Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

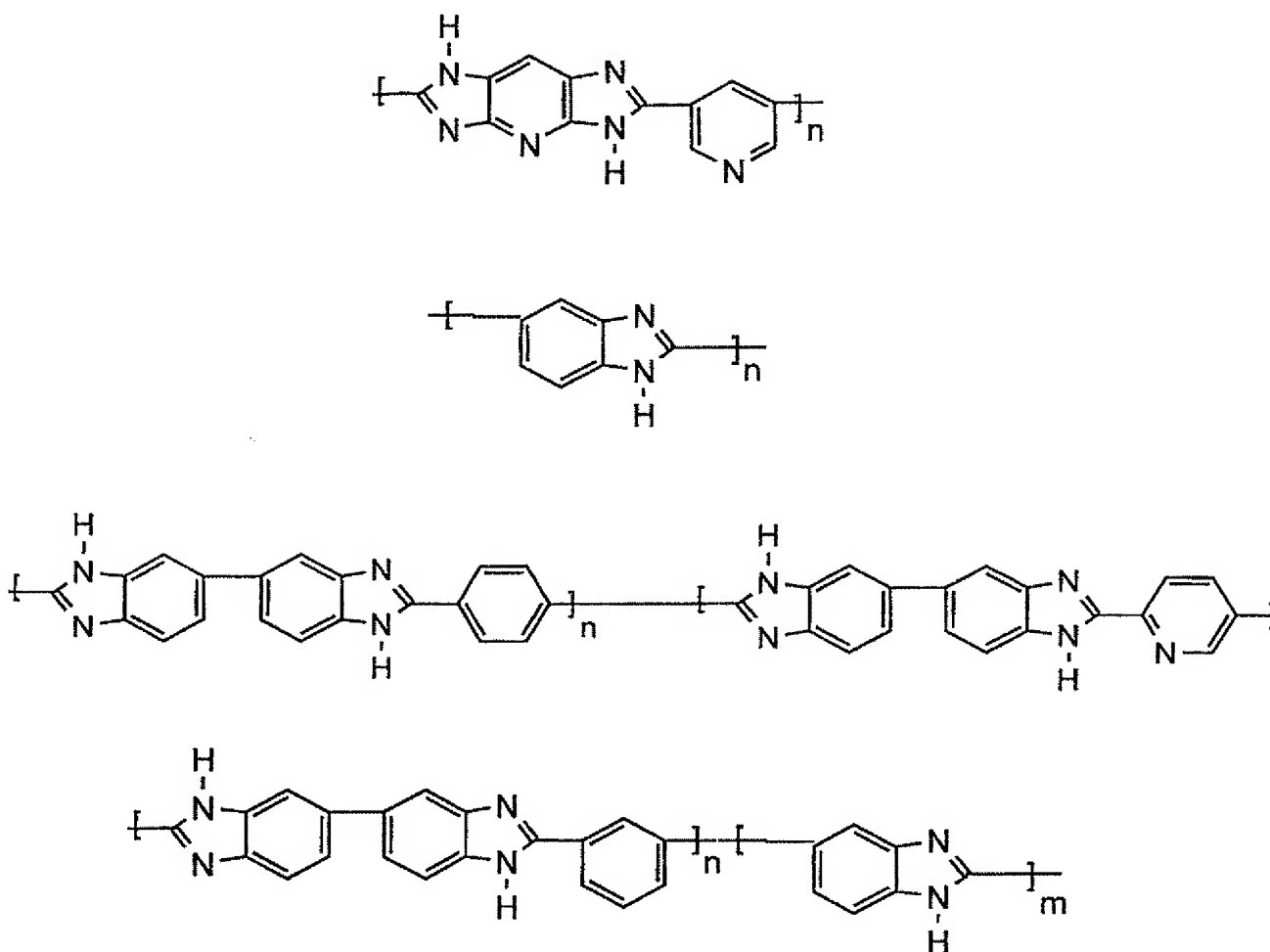
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Einige Beispiele der äußerst zweckmäßigen Polymere enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten werden durch die nachfolgende Formeln wiedergegeben:











wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

Die mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ($IV < 1,1$ dl/g).

Insofern die Mischung gemäß Schritt A) auch Tricarbonsäuren bzw. Tetracarbonsäure enthält wird hierdurch eine Verzweigung/ Vernetzung des gebildeten Polymeren erzielt. Diese trägt zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaft bei.

Behandlung der gemäß Schritt C) erzeugten Polymerschicht in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Schicht eine ausreichende Festigkeit für den Einsatz in Brennstoffzellen besitzt. Die Behandlung

kann soweit erfolgen, daß die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

In einer Variante des Verfahrens kann durch Erwärmen der Mischung aus Schritt A) auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C, bereits die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bewirkt werden. In Abhängigkeit von der gewählten Temperatur und Dauer, kann anschließend auf die Erwärmung in Schritt C) teilweise oder gänzlich verzichtet werden. Auch diese Variante ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Es hat sich weiterhin gezeigt, daß bei Verwendung von aromatischen Dicarbonsäuren (oder heteroaromatischen Dicarbonsäuren) wie Isophthalsäure, Terephthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 4,6-Dihydroxyisophthalsäure, 2,6-Dihydroxyisophthalsäure, Diphensäure, 1,8-Dihydroxynaphthalin-3,6-Dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-Dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6-Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure. die Temperatur in Schritt C) - oder falls die Bildung von Oligomeren und/oder Polymeren bereits in Schritt A) gewünscht wird – im Bereich von bis zu 300°C, vorzugsweise zwischen 100°C und 250°C, günstig ist.

Die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und kleiner 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf bzw. und/oder wasserenthaltende Phosphorsäure von bis zu 85%. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt D) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 20 und 2000 μm , insbesondere zwischen 20 und 1500 μm , die selbsttragend ist. Die in der Polyphosphorsäureschicht gemäß Schritt B) vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (Interpenetrierende Netzwerke IPN) führen in Schritt C) zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt D) beträgt in der Regel 150°C. Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als 150°C sein. Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

Die partielle Hydrolyse (Schritt D) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern.

Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden.

Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40-80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

Die gemäß Schritt D) erhaltene Membran kann selbsttragend ausgebildet werden, d.h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden.

Über den Grad der Hydrolyse, d.h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (III), d.h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 50, insbesondere zwischen 12 und 40, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich.

Im Anschluß an die Behandlung gemäß Schritt D) kann die Membran durch Einwirken von Hitze in Gegenwart von Luftsauerstoff an der Oberfläche noch vernetzt werden. Diese Härtung der Membranoberfläche verbessert die Eigenschaften der Membran zusätzlich.

Die Vernetzung kann auch durch Einwirken von IR bzw. NIR (IR = InfraRot, d. h. Licht mit einer Wellenlänge von mehr als 700 nm; NIR = Nahes IR, d. h. Licht mit einer Wellenlänge im Bereich von ca. 700 bis 2000 nm bzw. einer Energie im Bereich von ca. 0.6 bis 1.75 eV) erfolgen. Eine weitere Methode ist die Bestrahlung mit β -Strahlen. Die Strahlungsdosis beträgt hierbei zwischen 5 und 200 kGy.

Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit. Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,11 S/cm, insbesondere mindestens 0,12 S/cm.

Zur weiteren Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften können der Membran zusätzlich noch Füllstoffe, insbesondere protonenleitende Füllstoffe, sowie

zusätzliche Säuren zugesetzt werden. Die Zugabe kann entweder bei Schritt A erfolgen oder nach der Polymerisation

Nicht limitierende Beispiele für Protonenleitende Füllstoffe sind

Sulfate wie: CsHSO_4 , $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, LiHSO_4 , NaHSO_4 , KHSO_4 ,
 RbSO_4 , $\text{LiN}_2\text{H}_5\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 ,

Phosphate wie $\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$, $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_8\text{UO}_2\text{PO}_4$,
 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2$, $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2$, KH_2PO_4 , NaH_2PO_4 , LiH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,
 CsH_2PO_4 , CaHPO_4 , MgHPO_4 , HSbP_2O_8 , $\text{HSb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$, $\text{H}_5\text{Sb}_5\text{P}_2\text{O}_{20}$,

Polysäure wie $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), $\text{H}_3\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n=21-29$), H_xWO_3 ,
 HSbWO_6 , $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_2\text{Sb}_4\text{O}_{11}$, HTaWO_6 , HNbO_3 , HTiNbO_5 ,
 HTiTaO_5 , HSbTeO_6 , $\text{H}_5\text{Ti}_4\text{O}_9$, HSbO_3 , H_2MoO_4

Selenite und Arsenide wie $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, UO_2AsO_4 , $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, KH_2AsO_4 ,
 $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$,

Oxide wie Al_2O_3 , Sb_2O_5 , ThO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , MoO_3

Silikate wie Zeolithe, Zeolithe(NH_4^+), Schichtsilikate, Gerüstsilikate, H-Natrolite,
H-Mordenite, NH_4 -Analcine, NH_4 -Sodalite, NH_4 -Gallate, H-Montmorillonite

Säuren wie HClO_4 , SbF_5

Füllstoffe wie Carbide, insbesondere SiC , Si_3N_4 , Fasern, insbesondere Glasfasern, Glaspulvern und/oder Polymerfasern, bevorzugt auf Basis von Polyazolen.

Als weiteres kann diese Membran auch perfluorierte Sulfonsäure Additive (0,1-20 wt%, bevorzugt 0,2-15 wt%, ganz bevorzugt 0,2- 10 wt%) enthalten. Diese Additive führen zur Leistungsverbesserung, in der Nähe der Kathode zur Erhöhung der Sauerstofflöslichkeit und Sauerstoffdiffusion und zur Verringerung der Adsorption von Phosphorsäure und Phosphat zu Platin. (Electrolyte additives for phosphoric acid fuel cells. Gang, Xiao; Hjuler, H. A.; Olsen, C.; Berg, R. W.; Bjerrum, N. J.. Chem. Dep. A, Tech. Univ. Denmark, Lyngby, Den. J. Electrochem. Soc. (1993), 140(4), 896-902 und Perfluorosulfonimide as an additive in phosphoric acid fuel cell. Razaq, M.; Razaq, A.; Yeager, E.; DesMarteau, Darryl D.; Singh, S. Case Cent. Electrochem. Sci., Case West. Reserve Univ., Cleveland, OH, USA. J. Electrochem. Soc. (1989), 136(2), 385-90.)

Nicht limitierende Beispiele für persulfonierte Additive sind:

Trifluomethansulfonsäure, Kaliumtrifluormethansulfonat, Natriumtrifluormethansulfonat, Lithiumtrifluormethansulfonat, Ammoniumtrifluormethansulfonat, Kaliumperfluorohexansulfonat, Natriumperfluorohexansulfonat, Lithiumperfluorohexansulfonat, Ammoniumperfluorohexansulfonat, Perfluorohexansulfonsäure, Kaliumnonafluorbutansulfonat, Natriumnonafluorbutansulfonat, Lithiumnonafluorbutansulfonat, Ammoniumnonafluorbutansulfonat, Cäsiumnonafluorbutansulfonat, Triethylammoniumperfluorohexasulfonat, Perfluorsulfoimide und Nafion.

Als weiteres kann die Membran auch als Additive enthalten, die die im Betrieb bei der Sauerstoffreduktion erzeugten Peroxidradikale abfangen (primäre Antioxidanzien) oder zerstören (sekundäre Antioxidanzien) und dadurch wie in JP2001118591 A2 beschrieben Lebensdauer und Stabilität der Membran und Membranelektrodeneinheit verbessern. Die Funktionsweise und molekularen Strukturen solcher Additive sind in F. Gugumus in *Plastics Additives*, Hanser Verlag, 1990; N.S. Allen, M. Edge *Fundamentals of Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, 1992; oder H. Zweifel, *Stabilization of Polymeric Materials*, Springer, 1998 beschrieben.

Nicht limitierende Beispiele für solche Additive sind:

Bis(trifluormethyl)nitroxid, 2,2-Diphenyl-1-pikrinyldiazyl, Phenole, Alkylphenole, sterisch gehinderte Alkylphenole wie zum Beispiel Irganox, aromatische Amine, sterisch gehinderte Amine wie zum Beispiel Chimassorb; sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Alkylamine, sterisch gehinderte Hydroxylamine, sterisch gehinderte Hydroxylaminether, Phosphite wie zum Beispiel Irgafos, Nitrosobenzol, Methyl-2-nitroso-propan, Benzophenon, Benzaldehyd-tert.-butylnitron, Cysteamin, Melanine, Bleioxide, Manganoxide, Nickeloxide, Cobaltoxide.

Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt D) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
- B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einer Elektrode,
- C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren.
- D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.

Die Polymerisation/Bildung der Oligomere kann auch im Schritt A) erfolgen und die Lösung auf die Elektrode gerakelt werden. Dann kann auf Schritt C) teilweise oder ganz verzichtet werden.

Die vorstehend beschriebenen Varianten und bevorzugten Ausführungsformen sind auch für diesen Gegenstand gültig, so daß an dieser Stelle auf deren Wiederholung verzichtet wird.

Die Beschichtung hat nach Schritt D) eine Dicke zwischen 2 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 3 und 2000 μm , insbesondere zwischen 5 und 1500 μm hat.

Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden.

Allgemeine Messmethoden:

Messmethode für IEC

Die Leitfähigkeit der Membran hängt stark vom Gehalt an Säuregruppen ausgedrückt durch die sog. Ionenaustauschkapazität (IEC) ab. Zur Messung der Ionenaustauschkapazität wird eine Probe mit einem Durchmesser von 3 cm ausgestanzt und in ein mit 100 ml Wasser gefülltes Becherglas gegeben. Die freigesetzte Säure wird mit 0,1 M NaOH titriert. Anschliessend wird die Probe entnommen, überschüssiges Wasser abgetupft und die Probe bei 160°C während 4h getrocknet. Dann bestimmt man das Trockengewicht, m_0 , gravimetrisch mit einer Genauigkeit von 0,1 mg. Die Ionenaustauschkapazität wird dann aus dem Verbrauch der 0,1M NaOH bis zum ersten Titrationsendpunkt, V_1 in ml, und dem Trockengewicht, m_0 in mg, gemäss folgender Formel berechnet:

$$\text{IEC} = V_1 \cdot 300 / m_0$$

Messmethode für spezifische Leitfähigkeit

Die spezifische Leitfähigkeit wird mittels Impedanzspektroskopie in einer 4-Pol-Anordnung im potentiostatischen Modus und unter Verwendung von Platinelektroden (Draht, 0,25 mm Durchmesser) gemessen. Der Abstand zwischen den

stromabnehmenden Elektroden beträgt 2 cm. Das erhaltene Spektrum wird mit einem einfachen Modell bestehend aus einer parallelen Anordnung eines ohm'schen Widerstandes und eines Kapazitors ausgewertet. Der Probenquerschnitt der phosphorsäuredotierten Membran wird unmittelbar vor der Probenmontage gemessen. Zur Messung der Temperaturabhängigkeit wird die Messzelle in einem Ofen auf die gewünschte Temperatur gebracht und über eine in unmittelbarer Probennähe positioniertes Pt-100 Thermoelement geregelt. Nach Erreichen der Temperatur wird die Probe vor dem Start der Messung 10 Minuten auf dieser Temperatur gehalten

BEISPIELE

Beispiel 1

Poly(2,2'-(*m*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole (PBI)-Membran

Zu einem Gemisch aus 32,338 g Isophthalsäure (0,195 Mol) und 41,687 g 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl (0,195 Mol) wurde 525,95 g PPA in einem Dreihalskolben gegeben, welcher mit mechanischem Rührer, N₂-Einlass und Auslass ausgestattet ist. Die Mischung wurde erst auf 120°C für 2h lang, dann auf 150°C für 3h lang, dann auf 180°C für 2h lang anschliessend auf 220°C für 16h lang unter Rühren erhitzt. Danach wurde zu dieser Lösung bei 220°C 200 g 85 %-ige Phosphorsäure zugegeben. Die resultierende Lösung wurde bei 220°C 2h lang gerührt und schliesslich auf 240°C für 1h lang erhöht. Die hoch viskose Lösung wurde bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einer Glassplatte gerakelt. Eine transparente, dunkel braun gefärbte Poly(2,2'-(*m*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole (PBI)-Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 1h bei RT stehengelassen, um eine selbsttragende Membran zu erhalten.

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL PBI-Lösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde die inhärente Viskosität η_{inh} gemessen. $\eta_{inh} = 1,8 \text{ dL/g}$ bei 30°C

Beispiel 2**Poly(2,2'-(*m*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole (PBI)-Membran**

Zu einem Gemisch aus 32,338 g Isophthalsäure (0,195 Mol) und 41,687 g 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl (0,195 Mol) wurde 525,95 g PPA in einem Dreihalskolben gegeben, welcher mit mechanischem Rührer, N₂-Einlass und Auslass ausgestattet ist. Die Mischung wurde erst auf 120°C für 2h lang, dann auf 150°C für 3h lang, dann auf 180°C für 2h lang anschliessend auf 220°C für 16h lang unter Rühren erhitzt. Danach wurde zu dieser Lösung bei 220°C 200 g 85 %-ige Phosphorsäure zugegeben. Die resultierende Lösung wurde bei 220°C 2h lang gerührt und schliesslich auf 240°C für 6h lang erhöht. Die hoch viskose Lösung wurde bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einer Glassplatte gerakelt. Eine transparente, dunkel braun gefärbte Poly(2,2'-(*m*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole (PBI)-Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 1h bei RT stehengelassen, um eine selbsttragende Membran zu erhalten.

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL PBI-Lösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde die inhärente Viskosität η_{inh} gemessen. η_{inh} = 2,2 dL/g bei 30°C

Beispiel 3**Poly((6-6'-bibenzimidazol-2,2'-dyl)-2,5-pyridin)-Membran**

3,34 g (20 mmol) 2,5-Pyridindicarbonsäure, 4,26 g (20mmol) 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl und 60 g Polyphosphorsäure wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt, welcher mit mechanischem Rührer, N₂-Einlass und Auslass ausgestattet ist. Die Reaktionslösung wurde bei 180°C 20h lang gerührt. Anschliessend wurde die Temperatur auf 240°C erhöht und weitere 4h gerührt. Die Reaktionslösung wurde dann bei 240°C mit 10 ml H₃PO₄ verdünnt und 1h lang gerührt. Die hoch viskose Lösung wurde bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einer vorgewärmten Glassplatte gerakelt. Eine transparente, orange gefärbte 2,5-Pyridin-PBI-Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 1d bei RT stehengelassen, um eine selbsttragende Membran zu erhalten.

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL Polymerlösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde die inhärente Viskosität η_{inh} gemessen. η_{inh} = 2,9 dL/g bei 30°C

Beispiel 4

Poly(2,2'-(1H-pyrazol)-5,5'-bibenzimidazol-Membran

2,104 g ($9,82 \cdot 10^{-3}$ Mol) 3,3'-4,4'-Tetraminobiphenyl, 1,7094 g ($9,82 \cdot 10^{-3}$ Mol) 1-H-Pyrazole-3,5-dicarbonsäure und 41,4 g Polyphosphorsäure wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt, welcher mit mechanischem Rührer, N₂-Einlass und Auslass ausgestattet ist. Die Reaktionslösung wurde bei 100°C 1h, 150°C 1h, 180°C 6h und 220°C 8h lang gerührt. Anschliessend wurde die Temperatur auf 200°C abgekühlt. Die hoch viskose Lösung wurde bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einer vorgewärmten Glassplatte gerakelt. Eine transparente, orange gefärbte 2,5-Pyridin-PBI-Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 3d bei RT stehengelassen.

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL Polymerlösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde die inhärente Viskosität η_{inh} gemessen. η_{inh} = 1,9 dL/g bei 30°C

Beispiel 5:

Poly(2,2'-(p-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole-co-poly((6-6'-bibenzimidazol-2,2'-dyl)-2,5-pyridin)-Membran

5,283 g 2,5-Pyridindicarbonsäure (125 mMol), 15,575g Terephthalsäure (375 mMol), 26,785 g TAB (0,5 Mol) und 468 g PPA wurden in einem 500ml Dreihalskolben vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde auf 150°C für 2h dann auf 190°C für 4h, danach auf 220°C für 16h geheizt. Danach wurde die Reaktionslösung bei 220°C mit 600 g 85-%igen H₃PO₄ verdünnt, und anschliessend bei 240°C 6h lang gerührt. Die hoch viskose Lösung wurde bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einer Glassplatte gerakelt. Eine transparente, dunkel braun gefärbte 2,5-Pyridine

PBI-co-para-PBI-Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 1d bei RT stehengelassen.

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL Polymerlösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde die inhärente Viskosität η_{inh} gemessen. η_{inh} = 2,6 dL/g bei 30°C

Beispiel 6

AB-co-AABB-PBI-Membran

Zu einem Gemisch aus 32,338 g Isophthalsäure (0,195 Mol), 41,687 g 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl (0,195 Mol) und 29,669 g Diaminbenzoesäure (0,0195 Mol) wurde 802 g PPA in einem Dreihalskolben gegeben, welcher mit mechanischem Rührer, N₂-Einlass und Auslass ausgestattet ist. Die Mischung wurde erst auf 120°C für 2h lang, dann auf 150°C für 3h lang, dann auf 180°C für 2h lang anschliessend auf 220°C für 16h lang unter Rühren erhitzt. Danach wurde zu dieser Lösung bei 220°C 200 g 85 %-ige Phosphorsäure zugegeben. Die resultierende Lösung wurde bei 220°C 4h lang gerührt und schliesslich auf 240°C für 6h lang erhöht. Die hoch viskose Lösung wurde bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einer Glassplatte gerakelt. Eine transparente, dunkel braun gefärbte Poly(2,2'-(m-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole-co-polybenzimidazol-Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 5h bei RT stehengelassen, um eine selbsttragende Membran zu erhalten.

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL Polymerlösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde die inhärente Viskosität η_{inh} gemessen. η_{inh} = 2,1 dL/g bei 30°C

Beispiel 7

Poly(2,2'-(p-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole-co-poly(2,2'-(1H-pyrazol)-5,5'-bibenzimidazol-Membran

3,037g (0,0142 mol) 3,3'-4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,119 g (0,0128 Mol) Isophthalsäure, 0,2467 (1,42.10⁻³ Mol) 1-H-Pyrazole-3,5-dicarbonsäure und 43,8 g

Polyphosphorsäure wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt, welcher mit mechanischem Rührer, N₂-Einlass und Auslass ausgestattet ist. Die Reaktionslösung wurde bei 100°C 1h, 150°C 1h, 180°C 6h und 220°C 8h lang gerührt. Anschliessend wurde die Temperatur auf 200°C abgekühlt. Die hoch viskose Lösung wurde bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einer vorgewärmten Glassplatte gerakelt. Eine transparente, orange gefärbte 2,5-Pyridin-PBI-Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 3d bei RT stehengelassen, um eine selbsttragende Membran (254 µm) zu erhalten.

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL Polymerlösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde die inhärente Viskosität η_{inh} gemessen. η_{inh} = 1,8 dL/g bei 30°C

Beispiel 8

PBI-Zr(HPO₄)₂-Membran in Situ

3,208 g (0,015 Mol) 3,3'-4,4'-Tetraminobiphenyl, 2,487 g (0,015 Mol) Isophthalsäure, 0,462 g Zirkoniumhydrogenphosphat und 64,8 g Polyphosphorsäure wurden in einem Dreihalskolben vorgelegt, welcher mit mechanischem Rührer, N₂-Einlass und Auslass ausgestattet ist. Die Reaktionslösung wurde bei 100°C 1h, 150°C 1h, 180°C 6h und 220°C 8h lang gerührt. Anschliessend wurde die Temperatur auf 200°C abgekühlt. Die hoch viskose Lösung wurde bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einer vorgewärmten Glassplatte gerakelt. Eine transparente, orange gefärbte 2,5-Pyridin-PBI-Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 3d bei RT stehengelassen, um eine selbsttragende Membran zu erhalten.

Beispiel 9

(SiC/PBI (10/10)Membran) in Situ

Zu einer Mischung aus 2,6948 g Isophthalsäure, 5 g SiC (~400 Mesh) und 3,474 g 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl in 100 ml Kolben, welcher mit Stickstoffzufuhr und -abfuhr, einem mechanischen Rührer ausgestattet ist, wurde 93,86 g Polyphosphorsäure (83,4 ± 0,5% P₂O₅) zugegeben. Diese Mischung wurde auf 120°C erhitzt und 2 h lang gerührt. Die Temperatur wurde für 3h lang auf 150°C, für

2h lang auf 180°C und schliesslich für 18 h lang auf 220°C erhöht. Zur resultierenden PBI-Lösung in PPA wurde 11,09 g 85%-ige Phosphorsäure innerhalb 30 Min. gegeben und die Lösung für weitere 0,5 h bei 220°C gerührt. Die resultierende SiC-PBI(50/50)-Lösung in 110%-igen PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät (381µm) auf einer Glasplatte gerakelt. Die Membran wurde auf RT abgekühlt und 1d lang bei RT stehengelassen.

5%-ige PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA für die Herstellung SiC/PBI-Membranen

Zu einer Mischung aus 26,948 g Isophthalsäure und 34,74 g 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl in 1,5 l Kolben, welcher mit Stickstoffzufuhr und -abfuhr, einem mechanischen Rührer ausgestattet ist, wurde 938,6 g Polyphosphorsäure ($83,4 \pm 0,5\% \text{P}_2\text{O}_5$) zugegeben. Diese Mischung wurde auf 120°C erhitzt und bei 120°C 2 h bei 150°C 3h lang gerührt. Die Temperatur wurde für 2h lang auf 180°C erhöht. Dann wurde die Reaktionslösung bei 220°C 18 h lang gerührt. Die resultierende 5%-ige PBI-Lösung in PPA wurde auf die RT abgekühlt und wurde für die Herstellung folgenden SiC/PBI-Membranen verwendet

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 16h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,4 %igen PBI-Lösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde für die inhärente Viskosität η_{inh} : 1,56 dL/g erhalten.

Beispiel 10

(SiC/PBI (10/10)Membran) Zugabe von SiC nach der Polymerisation

Zur 100 g 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 5 g SiC (~400 Mesh) gegeben. Die Mischung wurde 3h lang bei 220°C gerührt. Nach Zugabe von 11 g 85%-ige H₃PO₄ wurde die resultierende Mischung für 30 Min. lang weitergerührt. Die 10/10 Mischung aus SiC/PBI in 110%-igen PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät auf einer Glasplatte gerakelt. Die Membran wurde auf RT abgekühlt und 1d lang bei RT stehengelassen.

Beispiel 11**(α -Si₃N₄ /PBI (30/10)Membran) Zugabe von α -Si₃N₄ nach der Polymerisation**

Zur 100 g 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 13,75 g α -Si₃N₄ (~325 Mesh) gegeben. Die Mischung wurde 3h lang bei 220°C gerührt.. Die 30/10 Mischung aus α -Si₃N₄ /PBI in 110%-igen PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät auf einer Glasplatte gerakelt. Die Membran wurde auf RT abgekühlt und 1d lang bei RT stehengelassen.

Beispiel 12**(Zr(HPO₄)₂/PBI (3/97)Membran) Zugabe von Zr(HPO₄)₂ nach der Polymerisation**

Zur 100 g 5%-igen PBI-Vorratslösung in 113,6% PPA wurde 25 g Zr(HPO₄)₂ gegeben. Die Mischung wurde 3h lang bei 220°C gerührt.. Die 3/97 Mischung aus Zr(HPO₄)₂ /PBI in 110%-igen PPA wurde bei 220°C mit einem vorgeheizten Rakelgerät auf einer Glasplatte gerakelt. Die Membran wurde auf RT abgekühlt und 1d lang bei RT stehengelassen.

Beispiel 13**Poly(2,2'-(*m*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole (PBI)-Membran**

Zu einem Gemisch aus 64,676 g Isophthalsäure (0,39 Mol) und 83,374 g 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl (0,39 Mol) wurde 525,95 g PPA in einem Dreihalskolben gegeben, welcher mit mechanischem Rührer, N₂-Einlass und Auslass ausgestattet ist. Die Mischung wurde erst auf 120°C für 2h lang, dann auf 150°C für 3h lang unter Rühren erhitzt. Die resultierende Mischung bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einer Glassplatte gerakelt. Die Glassplatte wurde dann im Ofen unter N₂-Atmosphäre zuerst auf 180°C 4h lang dann auf 220°C 18h lang dann auf 240°C erhitzt. Danach wurde auf RT abgekühlt und eine dunkel braun gefärbte Poly(2,2'-(*m*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole (PBI)-Membran erhalten. Die Membran wurde anschliessend 16 h bei RT stehengelassen, um eine selbsttragende Membran zu erhalten.

Beispiel 14**Poly(2,2'-(*m*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole (PBI)-Membran**

Zu einem Gemisch aus 97,014 g Isophthalsäure (0,585 Mol) und 125,061 g 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl (0,585 Mol) wurde 525,95 g PPA in einem Dreihalskolben gegeben, welcher mit mechanischem Rührer, N₂-Einlass und Auslass ausgestattet ist. Die Mischung wurde bei RT durch Rühren gemischt. Die resultierende Mischung bei RT auf einer Glassplatte gerakelt. Die Glassplatte wurde dann im Ofen unter N₂-Atmosphäre zuerst auf 120°C 1h lang, dann auf 150°C 3h lang, dann 180°C 4h lang dann auf 220°C 18h lang dann auf 240°C erhitzt. Danach wurde auf RT abgekühlt und eine dunkel braun gefärbte Poly(2,2'-(*m*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole (PBI)-Membran erhalten. Die Membran wurde anschliessend 20 h bei RT stehengelassen, um eine selbsttragende Membran zu erhalten.

Beispiel 15:**Poly(2,2'-(*p*-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole-co-poly((6-6'-bibenzimidazol-2,2'-dyl)-2,5-pyridin)-Membran**

5,283 g 2,5-Pyridindicarbonsäure (125 mMol), 15,575g Terephthalsäure (375 mMol), 26,785 g TAB (0,5 Mol) und 468 g PPA wurden in einem 500ml Dreihalskolben vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde auf 120°C für 2h dann auf 150°C für 4h, danach auf 190°C für 6h dann auf 220°C für 20°C geheizt. Danach wurde die Reaktionslösung bei 220°C mit 600 g 85-%igen H₃PO₄ verdünnt, und anschliessend bei 240°C 6h lang gerührt.

Die hoch viskose Lösung wurde bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einem mit Wasser befeuchtetem Filterpapier gerakelt dann die Oberfläche der Membran mit Wassersprühpistole besprüht. Eine transparente, dunkel braun gefärbte 2,5-Pyridin-PBI-co-para-PBI-Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 2h bei RT stehengelassen.

Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL Polymerlösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde die inhärente Viskosität η_{inh} gemessen. $\eta_{inh} = 2,8$ dL/g bei 30°C

Beispiel 16: Poly(2,2'-(p-phenylen)-5,5'-bibenzimidazole-co-poly((6-6'-bibenzimidazol-2,2'-dyl)-2,5-pyridin)-Membran

5,283 g 2,5-Pyridindicarbonsäure (125 mMol), 15,575g Terephthalsäure (375 mMol), 26,785 g TAB (0,5 Mol) und 468 g PPA wurden in einem 500ml Dreihalskolben vorgelegt. Die Reaktionssuspension wurde auf 120°C für 3h dann auf 150°C für 3h, danach auf 190°C für 4h dann auf 220°C für 15°C geheizt. Danach wurde die Reaktionslösung bei 220°C mit 600 g 85-%igen H₃PO₄ verdünnt, und anschliessend bei 240°C 4h lang gerührt. Die hoch viskose Lösung wurde bei dieser Temperatur mit vorgeheizten Rakelgerät auf einem mit Wasser getränktem Glasfaservlies gerakelt dann die Oberfläche der Membran mit Wassersprühpistole besprüht. Eine transparente, dunkel braun gefärbte 2,5-Pyridin-PBI-co-para-PBI-Membran wurde erhalten. Die Membran wurde anschliessend 5h bei RT stehengelassen. Ein kleiner Teil der Lösung wurde mit Wasser ausgefallen. Das ausgefallene Harz wurde filtriert, dreimal mit H₂O gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann mit H₂O gewaschen und bei 100°C 24h lang bei 0,001 bar getrocknet. Aus einer 0,2 g/dL Polymerlösung in 100 ml 96%-igen H₂SO₄ wurde die inhärente Viskosität η_{inh} gemessen. η_{inh} = 2,4 dL/g bei 30°C

Tabelle: IEC und Leitfähigkeitsergebnisse

| | Dicke der Membran | IEC | Leitfähigkeit @ 120°C |
|----------|-------------------|---------|-----------------------|
| Beispiel | [μ m] | [meq/g] | [mS/cm] |
| 1 | 280 | 139 | 120 |
| 2 | 340 | 166 | 130 |
| 3 | 156 | 190 | 122 |
| 4 | 220 | 126 | 117 |
| 5 | 300 | 340 | 180 |
| 6 | 250 | 130 | 120 |
| 7 | 281 | 121 | 116 |
| 8 | 300 | 178 | 160 |
| 9 | 247 | 124 | 130 |
| 10 | 322 | 151 | 121 |
| 11 | 330 | 79 | 112 |
| 12 | 314 | 168 | 150 |
| 13 | 140 | 118 | 110 |
| 14 | 200 | 131 | 114 |
| 15 | 500 | 230 | 165 |
| 16 | 440 | 290 | 160 |

Patentansprüche

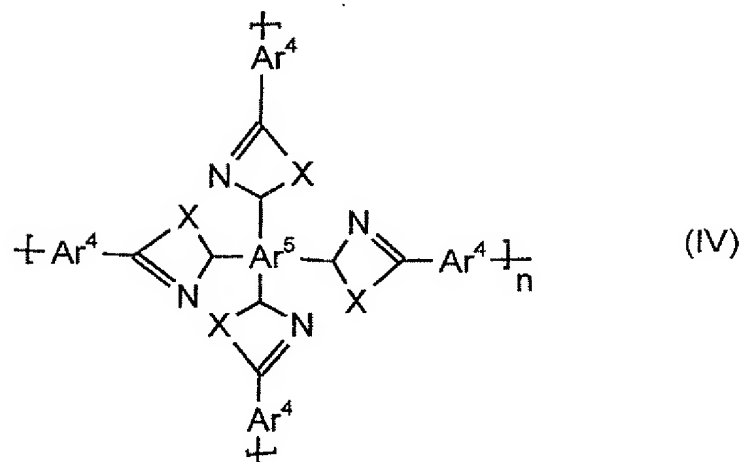
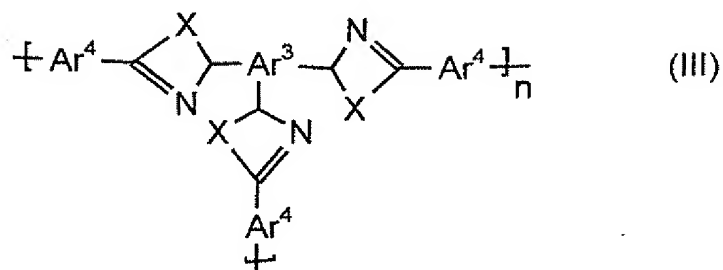
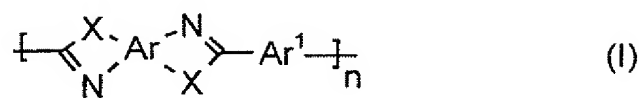
1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte
 - A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
 - B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einem Träger,
 - C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .
 - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin, 1,2,4,5-Tetraaminobenzol, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylsulfon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylether, 3,3',4,4'-Tetraaminobenzophenon, 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenylmethan und 3,3',4,4'-Tetraaminodiphenyldimethylmethan
3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Dicarbonsäuren Isophthalsäure, Terephthalsäure, Phthalsäure, 5-Hydroxyisophthalsäure, 4-Hydroxyisophthalsäure, 2-Hydroxyterephthalsäure, 5-Aminoisophthalsäure, 5-N,N-Dimethylaminoisophthalsäure, 5-N,N-Diethylaminoisophthalsäure, 2,5-Dihydroxyterephthalsäure, 2,5-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyisophthalsäure, 2,3-Dihydroxyphthalsäure, 2,4-Dihydroxyphthalsäure, 3,4-Dihydroxyphthalsäure, 3-Fluorophthalsäure, 5-Fluoroisophthalsäure, 2-Fluoroterphthalsäure, Tetrafluorophthalsäure, Tetrafluoroisophthalsäure, Tetrafluoroterphthalsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 2,6-

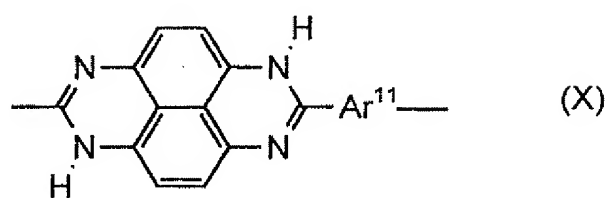
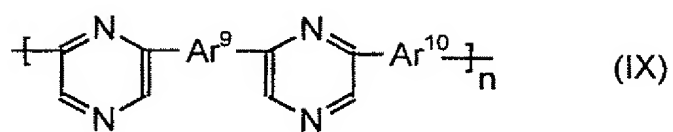
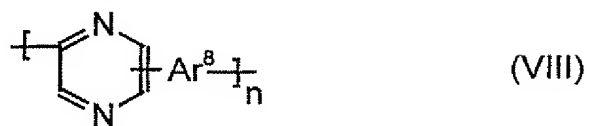
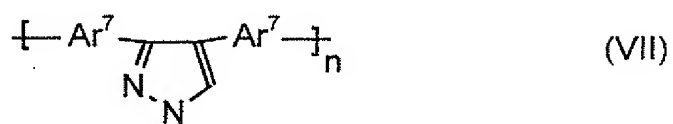
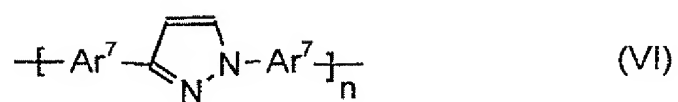
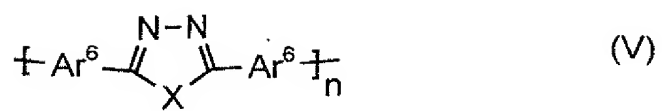
Naphthalindicarbonsäure, 2,7-Naphthalindicarbonsäure, Diphensäure, 1,8-dihydroxynaphthalin-3,6-dicarbonsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure, Benzophenon-4,4'-dicarbonsäure, Diphenylsulfon-4,4'-dicarbonsäure, Biphenyl-4,4'-dicarbonsäure, 4-Trifluoromethylphthalsäure, 2,2-Bis(4-carboxyphenyl)hexafluoropropan, 4,4'-Stilbendicarbonsäure, 4-Carboxyzimtsäure, bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride eingesetzt werden.

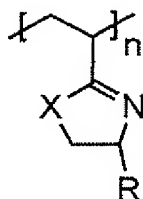
4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tri-carbonsäuren, Tetracarbonsäuren bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise 1,3,5-benzene-tricarboxylic acid (trimesic acid); 1,2,4-benzene-tricarboxylic acid (trimellitic acid); (2-Carboxyphenyl)iminodlessigsäure, 3,5,3'-biphenyltricarboxylic acid; 3,5,4'-biphenyltricarboxylic acid und/oder 2,4,6-pyridinetricarboxylic acid eingesetzt werden.
5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Carbonsäure Tetracarbonsäuren deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride, vorzugsweise Benzol 1,2,4,5-tetracarbonsäuren; Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäuren 3,5,3',5'-biphenyltetracarboxylic acid; Benzophenontetracarbonsäure, 3,3',4,4'-Biphenyltetracarbonsäure, 2,2',3,3'-Biphenyltetracarbonsäure, 1,2,5,6-Naphthalintetracarbonsäure, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäure eingesetzt werden.
6. Membran gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Tri-carbonsäure bzw. Tetracarbonsäuren (bezogen auf eingesetzte Dicarbonsäure) beträgt zwischen 0 und 30 Mol-%, vorzugsweise 0,1 und 20 Mol %, insbesondere 0,5 und 10 Mol-%. beträgt.
7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als heteroaromatische Carbonsäuren heteroaromatische Di-carbonsäuren und Tri-carbonsäuren und Tetra-Carbonsäuren eingesetzt werden, welche mindestens

ein Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder Phosphoratom im Aromaten enthalten, vorzugsweise Pyridin-2,5-dicarbonsäure, Pyridin-3,5-dicarbonsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Pyridin-2,4-dicarbonsäure, 4-Phenyl-2,5-pyridindicarbonsäure, 3,5-Pyrazoldicarbonsäure, 2,6 – Pyrimidindicarbonsäure, 2,5-Pyrazindicarbonsäure, 2,4,6-Pyridintricarbonsäure, Benzimidazol-5,6-dicarbonsäure, sowie deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester, oder deren Säureanhydride oder deren Säurechloride.

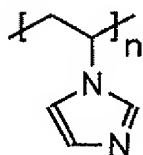
8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eine Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als P_2O_5 (acidimetrisch) von mindestens 83% eingesetzt wird.
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt A) eine Lösung oder eine Dispersion/Suspension erzeugt wird.
10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymere auf Basis von Polyazol enthält wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) und/oder (III) und/oder (IV) und/oder (V) und/oder (VI) und/oder (VII) und/oder (VIII) und/oder (IX) und/oder (X) und/oder (XI) und/oder (XII) und/oder (XIII) und/oder (XIV) und/oder (XV) und/oder (XVI) und/oder (XVII) und/oder (XVIII) und/oder (XIX) und/oder (XX) und/oder (XXI) und/oder (XXII)



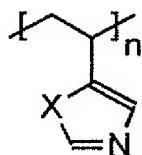




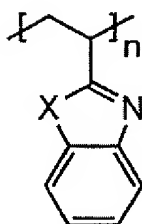
(XI)



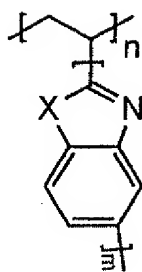
(XII)



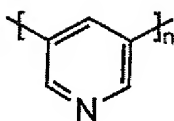
(XIII)



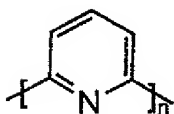
(XIV)



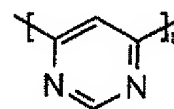
(XV)



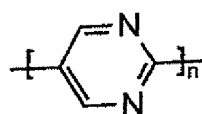
(XVI)



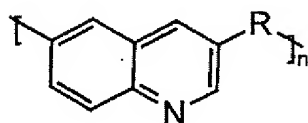
(XVII)



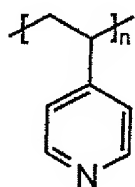
(XVIII)



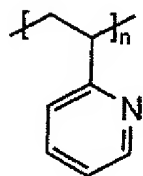
(XIX)



(XX)



(XXI)



(XXII)

worin

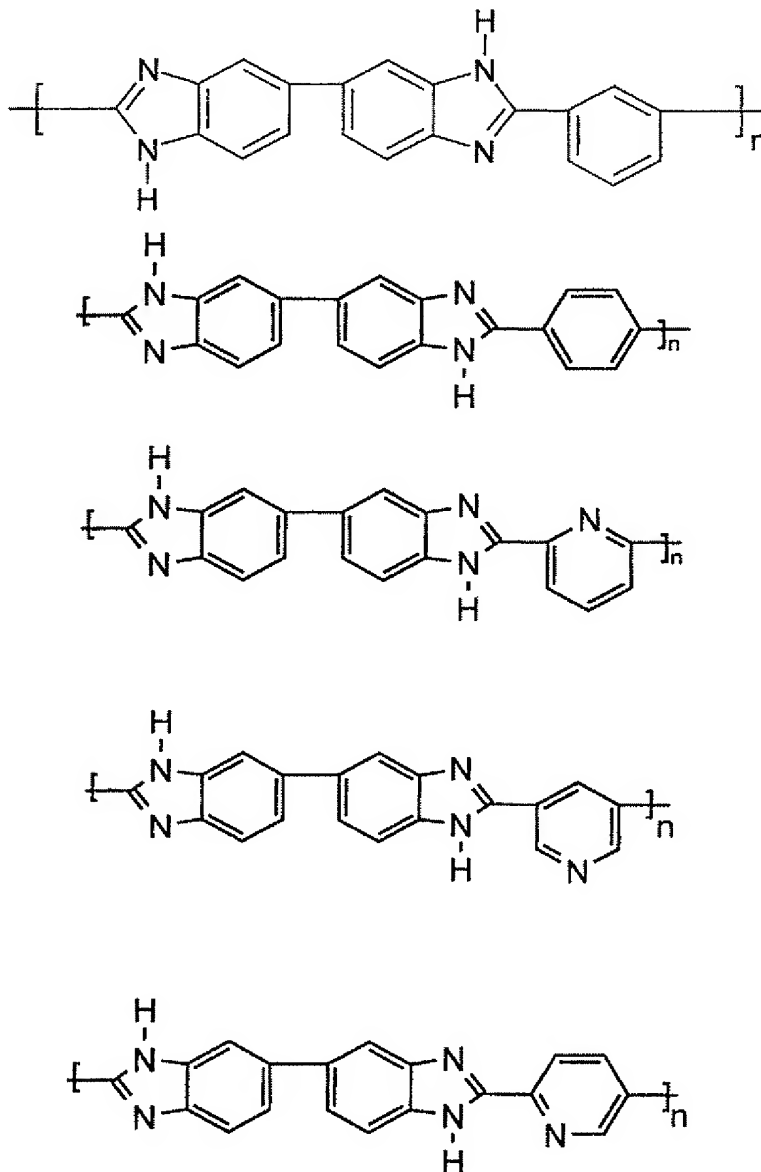
Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

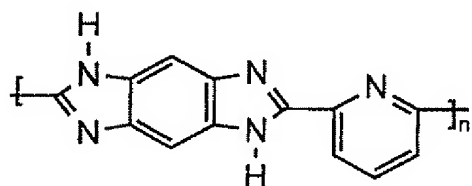
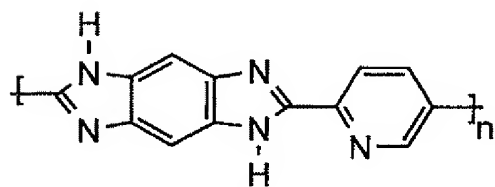
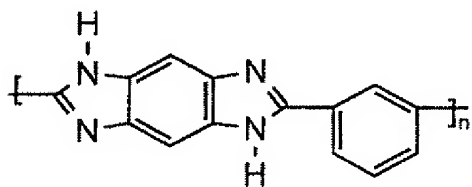
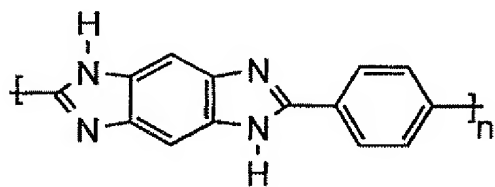
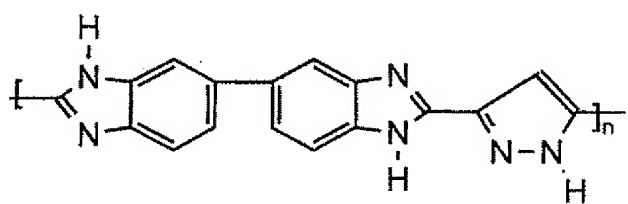
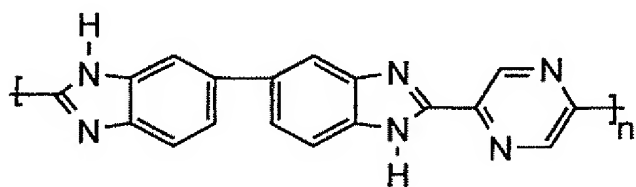
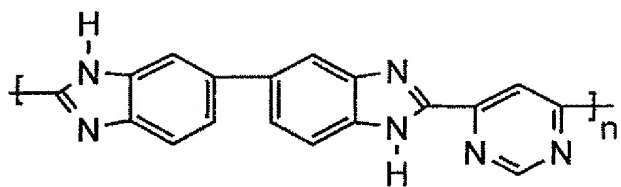
- Ar¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar² gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar³ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁴ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁵ gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁶ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁷ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁸ gleich oder verschieden sind und für eine dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar⁹ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder drei- oder vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹⁰ gleich oder verschieden sind und für eine zwei- oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- Ar¹¹ gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,
- X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1- 20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt
- R gleich oder verschieden für Wasserstoff, eine Alkylgruppe und eine aromatische Gruppe steht und
- n, m eine ganze Zahl größer gleich 10, bevorzugt größer gleich 100 ist, gebildet wird.

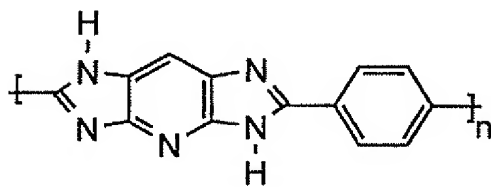
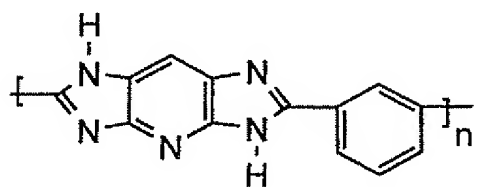
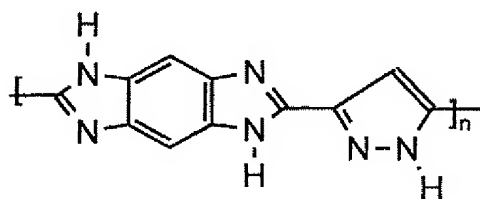
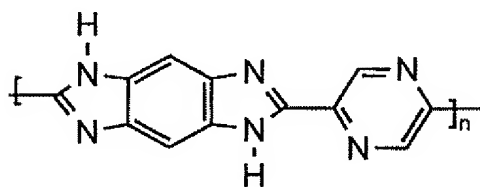
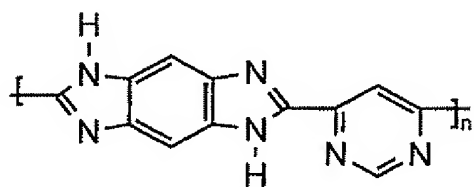
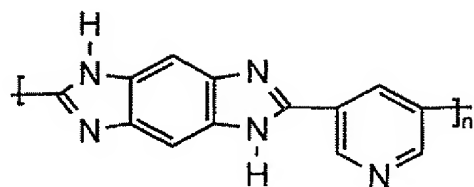
9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine),

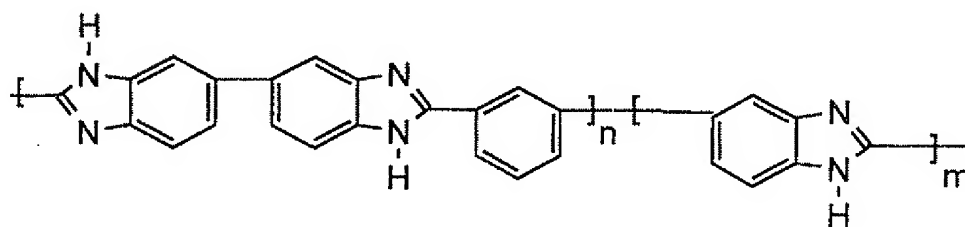
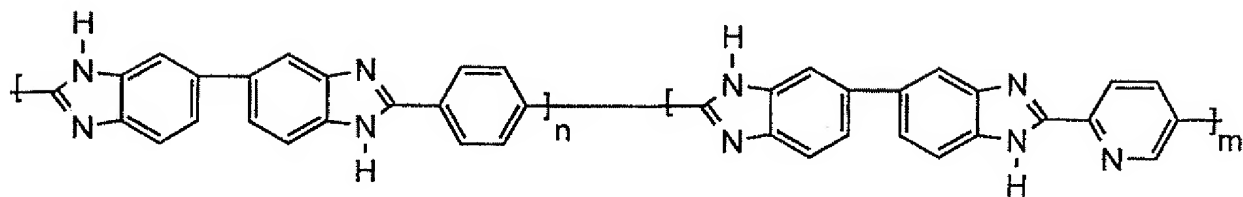
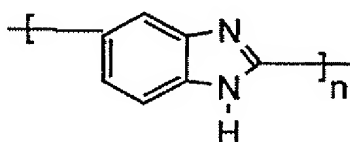
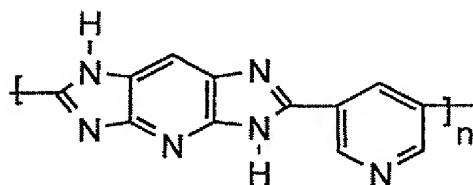
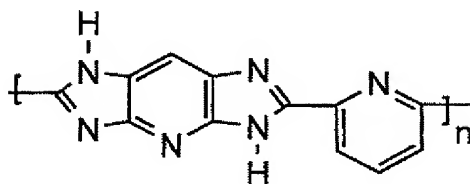
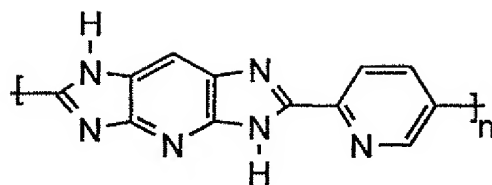
Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) gebildet wird.

10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel









wobei n und m eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, gebildet wird.

11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt A) und vor Schritt B) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt wird.
12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt C) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.
13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf erfolgt.
14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt D) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 200 Stunden, beträgt.
15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt B) als Träger eine Elektrode gewählt wird und die Behandlung gemäß Schritt D) dergestalt ist, daß die gebildete Membran nicht mehr selbsttragend ist.
16. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt B) eine Schicht mit einer Dicke von 20 und 4000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 3500 µm, insbesondere zwischen 50 und 3000 µm erzeugt wird.
17. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die nach Schritt D) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 3000 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 2000 µm, insbesondere zwischen 20 und 1500 µm hat.
18. Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

- A) Mischen von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Carbonsäuren bzw. deren Estern, die mindestens zwei Säuregruppen pro Carbonsäure-Monomer enthalten, oder Mischen von einer oder mehreren aromatischen und/oder heteroaromatischen Diaminocarbonsäuren, in Polyphosphorsäure unter Ausbildung einer Lösung und/oder Dispersion
 - B) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Mischung gemäß Schritt A) auf einer Elektrode,
 - C) Erwärmen des flächigen Gebildes/Schicht erhärtlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des Polyazol-Polymeren .
 - D) Behandlung der in Schritt C) gebildeten Membran.
19. Elektrode gemäß Anspruch 18, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 3000 μm , vorzugsweise zwischen 3 und 2000 μm , insbesondere zwischen 5 und 1500 μm hat.
20. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17.
21. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 18 oder 19 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17.
22. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 20 oder 21.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/03900

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08G73/00 C08J5/00 C08L79/00 H01M8/00 C08J7/00 B05D3/00 | | |
|---|---|--|
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC | | |
| B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08G C08J C08L H01M B05D | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, EPO-Internal | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | US 3 313 783 A (YOSHIO IMAI ET AL) 11 April 1967 (1967-04-11) column 1, line 12 -column 4, line 75; claims 1-5 | 1-22 |
| Y | US 5 525 436 A (SAVINELL ROBERT F ET AL) 11 June 1996 (1996-06-11) column 1, line 6 -column 10, line 60; claims 1-32 | 1-22 |
| | -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex. | | |
| * Special categories of cited documents : *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *B* document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 2 July 2002 | | Date of mailing of the international search report 12/07/2002 |
| Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Authorized officer Kiebooms, R |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 02/03900

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| Y | <p>OSAHENI J A ET AL: "SYNTHESIS AND PROCESSING OF HETEROCYCLIC POLYMERS AS ELECTRONIC, OPTOELECTRONIC, AND NONLINEAR OPTICAL MATERIALS. 4 NEW CONJUGATED RIGID-ROD POLY(BENZOBIS(IMIDAZOLE)S" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, vol. 28, no. 4, 13 February 1995 (1995-02-13), pages 1172-1179, XP000490475 ISSN: 0024-9297 page 1172, column 1, line 1 -page 1179, column 1, line 41</p> <p>-----</p> | 1-22 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/03900

| Patent document cited in search report | | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---------------------|---|--|
| US 3313783 | A | 11-04-1967 | DE 1301578 B GB 1000525 A | 21-08-1969 04-08-1965 |
| US 5525436 | A | 11-06-1996 | AU 4017595 A DE 29522223 U1 EP 0787369 A1 JP 11503262 T WO 9613872 A1 | 23-05-1996 14-09-2000 06-08-1997 23-03-1999 09-05-1996 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/03900

| | | |
|---|---|--|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C08G73/00 C08J5/00 C08L79/00 H01M8/00 C08J7/00 B05D3/00 | | |
| Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C08G C08J C08L H01M B05D | | |
| Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) WPI Data, EPO-Internal | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| Y | US 3 313 783 A (YOSHIO IMAI ET AL) 11. April 1967 (1967-04-11) Spalte 1, Zeile 12 -Spalte 4, Zeile 75; Ansprüche 1-5 | 1-22 |
| Y | US 5 525 436 A (SAVINELL ROBERT F ET AL) 11. Juni 1996 (1996-06-11) Spalte 1, Zeile 6 -Spalte 10, Zeile 60; Ansprüche 1-32 | 1-22 |
| | --- | |
| | --- -/-- | |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2. Juli 2002 | | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 12/07/2002 |
| Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | | Bevollmächtigter Bediensteter Kiebooms, R |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03900

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| Y | <p>OSAHENI J A ET AL: "SYNTHESIS AND PROCESSING OF HETEROCYCLIC POLYMERS AS ELECTRONIC, OPTOELECTRONIC, AND NONLINEAR OPTICAL MATERIALS. 4 NEW CONJUGATED RIGID-ROD POLY(BENZOBIS(IMIDAZOLE)S" MACROMOLECULES, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. EASTON, US, Bd. 28, Nr. 4, 13. Februar 1995 (1995-02-13), Seiten 1172-1179, XP000490475 ISSN: 0024-9297 Seite 1172, Spalte 1, Zeile 1 -Seite 1179, Spalte 1, Zeile 41</p> <p>-----</p> | 1-22 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/03900

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | | Datum der Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------|-------------------------------|
| US 3313783 | A | 11-04-1967 | DE | 1301578 B | 21-08-1969 |
| | | | GB | 1000525 A | 04-08-1965 |
| US 5525436 | A | 11-06-1996 | AU | 4017595 A | 23-05-1996 |
| | | | DE | 29522223 U1 | 14-09-2000 |
| | | | EP | 0787369 A1 | 06-08-1997 |
| | | | JP | 11503262 T | 23-03-1999 |
| | | | WO | 9613872 A1 | 09-05-1996 |